



GLASS CERAMIC**Publication number:** JP61186248 (A)**Publication date:** 1986-08-19**Inventor(s):** ITO SHUNICHI**Applicant(s):** NIPPON ELECTRIC GLASS CO**Classification:****- international:** **C03C10/04; C03B19/00; C03C14/00; C03C10/00; C03B19/00; C03C14/00; (IPC1-7): C03B19/00; C03C10/04****- European:****Application number:** JP19850027349 19850213**Priority number(s):** JP19850027349 19850213**Also published as:** JP4019176 (B) JP1779984 (C)**Abstract of JP 61186248 (A)**

PURPOSE:To provide a glass ceramic having adjustable thermal expansion coefficient and low calcination temperature, by mixing glass powder composed of SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, alkaline earth metal oxide, etc. with a ceramic powder such as ZrSiO₄ at a specific ratio. **CONSTITUTION:**The objective glass ceramic is composed of (A) 45-95wt% glass powder consisting of 55.0-80.0(wt)% SiO₂, 2.5-10.0% Al₂O₃, 0-25.0% B₂O₃, 1.0-18.05 alkaline earth metal oxide (RO) selected from CaO, SrO and BaO, 2.0-25.0% alkali metal oxide (R₂O) selected from Li₂O, Na₂O and K₂O, and 0-5.0% ZnO, and (B) 5-55wt% ceramic powder consisting of Al₂O₃ or ZrSiO₄. The particle size of the glass powder and ceramic powder are preferably $\leq 20\mu\text{m}$ and $\leq 30\mu\text{m}$, respectively. The thermal expansion coefficient of the above glass ceramic between 30 deg.C and 380 deg.C can be adjusted freely within the range of about 40-98X10⁻⁷/ deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-186248

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)8月19日

C 03 C 10/04
// C 03 B 19/006674-4G
7344-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑤ 発明の名称 ガラスセラミックス

② 特 願 昭60-27349

② 出 願 昭60(1985)2月13日

⑦ 発 明 者 伊 藤 俊 一 滋賀県甲賀郡甲西町北山台四丁目3番16号

⑦ 出 願 人 日本電気硝子株式会社 大津市晴嵐2丁目7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスセラミックス

2. 特許請求の範囲

- (1) 重量百分率で、 SiO_2 55.0～80.0%、 Al_2O_3 2.5～10.0%、 B_2O_3 0～25.0%、 CaO 、 SrO 、 BaO から選択されるアルカリ土類金属酸化物 (RO) 1.0～18.0%、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択されるアルカリ金属酸化物 (R_1O) 2.0～25.0%、 ZnO 0～5.0%の組成を有するガラス粉末45～95重量%と、 Al_2O_3 もしくは、 ZrSiO_4 のセラミック粉末5～55重量%とからなるガラスセラミックス。
- (2) 重量百分率で、 SiO_2 57.0～68.0%、 Al_2O_3 3.0～9.0%、 B_2O_3 5.0～20.0%、 CaO 、 SrO 、 BaO から選択されるアルカリ土類金属酸化物 (RO) 2.5～17.5%、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択されるアルカリ金属酸化物 (R_1O) 5.5～16.0%、 ZnO 0～4.5%の組成を有するガラス粉末55.0～75.0重量%と、 Al_2O_3 もしくは、 ZrSiO_4 のセラミック粉末

25.0～55.0重量%とからなる特許請求の範囲第1項記載のガラスセラミックス。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ガラスセラミックスより具体的には基板やパッケージ等の電子工業用材料として、また一般工業用材料として種々の用途が期待されるガラスセラミックスに関するものである。

従来技術

一般に電子工業の分野で用いられる基板やパッケージ及び一般工業分野におけるセラミック材料としては、アルミナセラミックが主に使用されているが、熱膨張係数が一定しているため、これと接着する金属等も同程度の熱膨張係数を有するものに限定されること、さらに焼成温度が1500～1600℃と高温であるために、特殊な焼成装置が必要となり、生産コストが高くなりがちになること等の欠点がある。

発明の目的

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、熱

膨張係数を 30～380℃で $40 \sim 98 \times 10^{-1}/^{\circ}\text{C}$ の範囲で任意に選択することができるため、接着する金属等が限定されず、また焼成温度が 850℃乃至 1100℃と低いため、生産コストを安くすることができる。ガラスセラミックの提供を目的とするもので、アルミナセラミックほどの高強度を必要としない工業材料の分野においてアルミナセラミックにかわる材料として用いられるものである。

発明の構成

本発明のガラスセラミックは、重量百分率で SiO_2 55.0～80.0%、 Al_2O_3 2.5～10.0%、 B_2O_3 0～25.0%、 CaO 、 SrO 、 BaO から選択されるアルカリ土類金属酸化物 (RO) 1.0～18.0%、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択されるアルカリ金属酸化物 (R_2O) 2.0～25.0%、 ZnO 0～5.0% の組成を有するガラス粉末 45～95 重量%と、 Al_2O_3 もしくは ZrSiO_4 のセラミック粉末 5～55 重量%とからなる。好ましくは、重量百分率で SiO_2 57.0～69.0%、 Al_2O_3 3.0～9.0%、 B_2O_3 5.0～20.0%、 CaO 、 SrO 、 BaO から選択されるアルカリ土類金属酸化物 (RO) 2.5～

— 3 —

RO は、熱膨張係数を所望の値にコントロールするため必要な成分で、その含量は 1.0～18.0 重量%、好ましくは 2.5～17.5 重量%である。しかし 1.0 重量%より少ない場合、或いは 18.0 重量%より多い場合は、上記の効果を得ることができない。

R_2O 含量は 2.0～25.0 重量%、好ましくは 5.5～16.0 重量%である。2.0 重量%より少ない場合は、溶融性が悪くなり、或いは、ガラスが分相しやすくなり、25.0 重量%より多い場合は、化学耐久性が悪くなる。

ZnO 含量は 0～5.0 重量%、好ましくは 0～4.5 重量%である。5.0 重量%より多い場合は、ガラスが分相しやすくなる。

勿論、上記成分以外にも他の成分をさらに添加することができる。例えば、若干の F_2 を添加して溶融温度を下げたり、あるいはガラスを安定化させるために TiO_2 、 ZrO_2 の 1 種又は 2 種を添加することも可能である。

また、本発明のガラスセラミックにおいては、上記ガラス粉末に Al_2O_3 もしくは ZrSiO_4 のセラミッ

17.5%、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択されるアルカリ金属酸化物 (R_2O) 5.5～16.0%、 ZnO 0～4.5% の組成を有するガラス粉末 55.0～75.0 重量%と、 Al_2O_3 もしくは ZrSiO_4 のセラミック粉末 25.0～55.0 重量%とからなる。

本発明のガラスセラミックを構成するガラス粉末、セラミック粉末について組成範囲を先記のように限定したのは次の理由による。

ガラス粉末に関して、 SiO_2 含量は、55.0～80.0 重量%、好ましくは、57.0～69.0 重量%である。55.0 重量%より少ない場合は、ガラスの粘性が低くなりすぎ、80.0 重量%より多い場合は、ガラスの熔融性が悪くなる。

Al_2O_3 含量は 2.5～10.0 重量%、好ましくは 3.0～9.0 重量%である。2.5 重量%より少ない場合は、化学的耐久性が悪くなり、10.0 重量%より多い場合は、ガラスの熔融性が悪くなる。

B_2O_3 含量は 0～25.0 重量%、好ましくは 5.0～20.0 重量%である。25.0 重量%より多い場合は、軟化点が低くなり好ましくない。

— 4 —

ク粉末を 5～55 重量%含有することによってガラスの軟化変形を防ぐが、セラミック粉末が 5 重量%より少ない場合は、ガラスセラミックを再加熱した際に軟化変形し、55 重量%より多い場合は、低い焼成温度で焼結することができなくなる。

本発明のガラスセラミックにおけるガラス粉末の粒度は、20 μ 以下であることが好ましい。すなわち粒度が 20 μ 以上である場合は、セラミック粉末との融着性が悪くなり、緻密な焼結体が得られない。

また、セラミック粉末の粒度は、30 μ 以下であることが好ましい。すなわち粒度が 30 μ 以上である場合は、耐熱温度が悪くなり、高温の際、ガラスセラミックが変形しやすくなる。

実施例

次に、本発明のガラスセラミック組成物の実施例 (試料 1～10) 及びこれと比較されるアルミナセラミック (試料 11) の例を示す。

表 1 にはガラス粉末の試料を示し、表 2 には、上記表 1 のガラス粉末の試料を用いて、それらに

表 2 に示すセラミックを同表に示す重量% 混合した実施例及びアルミナセラミックの例を示した。

表 1

組成(重量%)	試料% 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 アルミナ セラミック										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	64.8	65.7	65.2	57.7	68.8	62.3					
Al ₂ O ₃	6.1	9.0	5.9	5.3	3.6	3.1					
B ₂ O ₃	19.7	15.0	8.8	5.4	0.3	—					
BaO	3.0	2.9	2.9	7.1	11.2	7.5					
CaO	—	—	—	1.7	—	—					
SrO	—	—	—	—	—	10.0					
ZnO	—	—	4.4	—	—	1.0					
Na ₂ O	2.8	2.2	5.7	10.9	7.4	7.5					
K ₂ O	2.1	3.1	5.7	4.5	7.7	7.6					
Li ₂ O	0.9	1.5	1.5	—	0.4	—					
F ₂	0.6	—	—	—	0.6	—					
TiO ₂	—	—	—	6.9	—	—					
ZrO ₂	—	—	—	—	—	1.0					

— 7 —

表の底 1 ～ 10 のガラスセラミック試料は、次のように調製した。

試料底 1 ～ 10 の各ガラス組成になるように調合した原料バッチを 1400℃ で 3 時間溶融、水砕し、さらにアルミナボールミルで粉砕する。次に粉砕したガラス粉末と高純度の Al₂O₃、ZrSiO₄ をボールミルで粉砕した後、所定の粒度に分級したセラミック粉末との混合物 35 容量% と有機バインダー 5 容量%、水 60 容量% を十分に攪拌して均一にした後、噴霧乾燥してできた顆粒を金型に入れ、5×5×50 mm の棒状にプレス成形する。その後、有機バインダーを熱処理にて加熱分解した後、950～1050℃ で 15 時間焼成し、4×4×42 mm の棒状焼成物を作成した。得られたガラスセラミックについて、熱膨張係数、焼成温度、抗折強度を測定した。

この結果、本発明品とアルミナセラミックとを比較すると、アルミナセラミックは、焼成温度が 1600℃ と高いが、本発明品は 850～1100℃ と低く、さらにアルミナセラミックの熱膨張係数が

— 9 —

表 2

組成	試料% ガラス粉末(重量%)		セラミック粉末 (重量%)		Al ₂ O ₃ ZrSiO ₄		熱膨張係数(×10 ⁻⁶ /℃)		焼成温度(℃)		抗折強度 kg/cm ²	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ガラス粉末(重量%)	55	50	50	50	65	45	95	90	45	85		
セラミック粉末(重量%)	45	—	50	—	35	—	5	10	—	15		
Al ₂ O ₃	—	50	—	50	—	55	—	—	55	—		
ZrSiO ₄	50	45	59	50	75	65	92	92	80	98	70	
熱膨張係数(×10 ⁻⁶ /℃)	1050	1050	1100	1100	960	960	850	900	950	950	1600	3500
焼成温度(℃)	1400	1450	1450	1480	1000	1100	800	800	950	800		
抗折強度 kg/cm ²												

— 8 —

70×10⁻⁶/℃であるのに対し、本発明品は各ガラス組成の分量あるいは、ガラスセラミックとの混合割合によって 45～98×10⁻⁶/℃と各々の値に幅がある。

尚、本発明における抗折強度は棒状焼成物を周知の三点荷重方式によって測定した。

発明の効果

以上のように本発明のガラスセラミックは、熱膨張係数を任意に選択できるため、接着する金属の熱膨張係数に合わせることができると共に、焼成温度が 850℃ 乃至 1100℃ と低いと、生産コストを安くすることができ、アルミナセラミックほどの高強度を必要としないような一般工業用材料あるいは基板やパッケージ等の電子工業用材料として各種広範な用途に利用できる。

特許出願人 日本電気硝子株式会社

代表者 長崎 準一